

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-287822

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

G09D 4/00
G03F 7/027
G03F 7/075

(21)Application number : 09-096992

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.04.1997

(72)Inventor : HOSOKAWA NORITAKA
HAYAMA KAZUhide

(54) ACTIVE ENERGY BEAM-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition which is excellent in resistance to wear, slippability and transparency, and gives a coating film capable of preventing the tight rolling of film, by formulating an organopolysiloxane unit- containing polymer, multifunctional acrylate, and a colloidal metal oxide.

SOLUTION: This composition comprises (A) an organopolysiloxane unit- containing polymer, (B) a multifunctional acrylate having at least three acryloyl groups, and (C) a colloidal metal oxide dispersed in an organic solvent as dispersion medium. The component A is preferably an organopolysiloxane unit- containing polymer having a (meth)acryloyl group on its side chain. The polymer is obtained e.g. by copolymerizing an organopolysiloxane compound and glycidyl (meth) acrylate, followed by addition of (meth)acrylic acid. The component B is preferably a carboxyl group-containing multifunctional acrylate prepared by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride with hydroxyl group-containing multifunctional acrylate having a hydroxyl group and at least three acryloyl groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287822

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 4/00

G 0 3 F 7/027

5 0 1

G 0 3 F 7/027

5 0 1

7/075

5 1 1

7/075

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-96992

(22) 出願日

平成9年(1997)4月15日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 細川 範季

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 桑山 和秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人

弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂基材上に、活性エネルギー線を照射することにより硬化し、耐摩耗性、滑り性、透明性に優れ、加工時巻き締まりのない皮膜を形成する活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供する。

【解決手段】 オルガノポリシロキサン単位を有する重合体 (A) と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート (B)、および有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物 (C) を含有する活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)、および有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物(C)を含有する活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項2】 オルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)が、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項3】 分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)が、テトラカルボン酸二無水物と、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られるカルボキシ基含有多官能アクリレートである請求項1記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項4】 被覆組成物中、(A)成分は1～25重量%、(B)成分は40～94重量%、(C)成分は5～25重量%含有されることを特徴とする、請求項1記載の被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線を照射することにより硬化し、耐摩耗性、滑り性、および透明性に優れた皮膜を与える活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルフィルム、酢酸セルロースフィルム、アクリル系樹脂フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、建物や自動車窓ガラスに貼る窓貼り用フィルム、電子材料のタッチパネルや液晶用偏光板の保護フィルム、冷蔵庫等家電製品のハウジングの美粧性を向上するためのラミネートフィルム等に広く用いられている。これら熱可塑性樹脂フィルムが大量に使われている理由はその軽量化、易加工性、耐衝撃性に優れている理由によるが、熱可塑性樹脂フィルムは表面硬度が低いいため傷がつきやすく、その樹脂固有の透明性あるいは外観が著しく損なわれるという欠点がある。

【0003】この欠点を改良するため、これらフィルムの表面に耐摩耗性を付与する活性エネルギー線硬化性ハードコート剤を塗布することが行われている。ハードコート処理されたフィルムが上記の窓貼り用フィルムやラミネート用フィルムに使用される場合、これらのものは手に触れる場所で使用されるため、滑り性のある触感の良いものが求められる。また、ハードコート層(皮膜)表面に滑り性があると、ハードコート層を有するフィルムを巻き取ったり巻戻したりする工程で、巻き締めによる巻き戻し時のトラブルを防ぐことができる。

【0004】ハードコート層に滑り性を付与するには、

ハードコート剤にオルガノポリシロキサン化合物を添加することが考えられるが、単にオルガノポリシロキサン化合物を添加するだけではオルガノポリシロキサン化合物が皮膜表面にブリードし透明性や表面状態をかねて阻害するという問題があった。このため、オルガノポリシロキサングラフトビニル共重合体を配合したラジカル重合性樹脂を用いること(特開平8-283362号公報)が提案されているが、このものではハードコート層を有するフィルムの巻き締めを防ぐことができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐摩耗性、滑り性および透明性に優れ、フィルムの巻き締めを防ぐことができる皮膜を与えるハードコート剤の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)、および有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物(C)を含有する活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(A) オルガノポリシロキサン単位を有する重合体；

(A)成分のオルガノポリシロキサン単位を有する重合体は、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する単量体(a2)とを共重合することにより得られる。

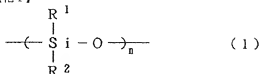
【0008】ここで、(a1)成分の1分子中に1個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、アクリル、メタクリル、スチリル、ケイ酸エステル、ビニル、アリル等のラジカル重合性基を1分子中に1個有するものである。中でも、これと1分子中に1個のラジカル重合性基を有する単量体とを共重合の容易さを考慮すると、アクリル、メタクリル、スチリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。

【0009】また、1分子中に1個ラジカル重合性基を有する単量体(a2)が重合する際、連鎖移動によりスルフィド結合を介して重合体中に導入される1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物も好適に用いることができる。本発明に使用するオルガノポリシロキサン化合物は、通常400～1000、000程度、好ましくは1,000～30,000の数平均分子量を有するものである。これらオルガノポリシロキサン化合物(a1)に含まれるオルガノポリシロキ

サン単位は、下記一般式(1)で表される。

【0010】

【化1】



【0011】(式中、 R^1 と R^2 は同一でも異なっているもよく、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル、炭素数6~8のアリルであり、具体的には好ましくはメチル基もしくはフェニル基を示す。 n は5以上の整数を表す。)

【0012】次に、1分子中に1個のラジカル重合性を有する単量体(a2)としては、上記オルガノポリシロキサン化合物(a1)との共重合性の点から(メタ)アクリル酸【本明細書で表記している(メタ)アクリルはメタクリルおよびアクリルの両方の意味を表す】および(メタ)アクリレートが望ましい。(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0013】上記オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性を有する単量体(a2)の共重合は、溶剤中で、通常のラジカル重合開始剤を用いて行われる。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート等のエーテルエステル類が挙げられる。これらは単独で、又は2つ以上を混合して使

用することもできる。

【0014】重合反応に使用するラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ- t -ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化化合物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物が好適に用いられる。共重合反応液中のラジカル重合性を有する単量体の濃度は通常10~60重量%であり、重合開始剤は通常単量体に対し、0.1~10重量%である。

【0015】重合における原料のオルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性を有する単量体(a2)の比率は、重量比(a1/a2)で1/99~50/50であり、好ましくは5/95~40/60である。オルガノポリシロキサン化合物が1未満では滑り性および巻き締まり防止性が不十分であり、50を越えると配合する多官能アクリレートとの相溶性が悪くなり、得られる皮膜の透明性が悪くなる。

【0016】オルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)の中でも、特に、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体を用いることにより、活性エネルギー線照射時に重合体(A)と多官能アクリレート(B)との間に結合が形成され、得られる皮膜の滑り性の耐久性の向上がはかれる。側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体は、例えば、オルガノポリシロキサン化合物(a1)とグリシジル(メタ)アクリレートとを共重合した後、(メタ)アクリル酸を付加することにより得られる。また、オルガノポリシロキサン化合物と(メタ)アクリル酸とを共重合した後、グリシジル(メタ)アクリレートを付加することによっても得られる。更に、オルガノポリシロキサン化合物(a1)とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートとを共重合した後、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートとトリレンジンシリアネート、イソホロンジシリアネート、ヘキサメチレンジンシリアネート等のイソシリアネート化合物のモル比1対1の付加体や、メタクリロイルイソシリアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシリアネート等を付加することによっても得られる。

【0017】(B)多官能アクリレート：分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロール

プロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られるカルボキシル基含有多官能アクリレート、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0018】テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビフタル酸無水物、4, 4'-オキソジフタル酸無水物、2, 4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリジン）ジフタル酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチル-3-シクロヘキサセー1, 2-ジカルボン酸無水物、4-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-ール）-テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4, 9, 10-ピレンテトラカルボン酸二無水物、ピシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。また、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0019】分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートの中でも、特に、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートを反応して得られるカルボキシル基含有多官能アクリレートをを用いることにより、有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物（C）の、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体（A）と3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート（B）に対する分散性が向上し、透明性の高い塗膜が得られる。

【0020】（C）コロイド状金属酸化物：（C）成分は有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物としては、金属酸化物が有機溶剤に分散して平均粒子径が1~100μm、特に3~20μmのコロイド状になったものが好適に使用される。平均粒子径が1μmに満たない

コロイド状金属酸化物を用いるとハードコート処理工程での巻き縮まりを防ぐことができな場合があり、100μmを超えたものを用いると皮膜の透明性が失われる場合がある。有機溶剤としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-エトキシエタノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0021】このようなコロイド状金属酸化物の具体例としては、コロイド状シリカ、コロイド状チタニア、コロイド状酸化アンチモン、コロイド状酸化亜鉛、コロイド状酸化スズ、コロイド状酸化タングステン等の1種又は2種以上を使用することができる。また、酸化アンチモン・シリカゾル、チタニア・シリカゾル、酸化セリウム・チタニアゾル、酸化鉄・チタニアゾル、酸化アンチモン・チタニアゾル、酸化タングステン・酸化スズゾル等の混晶ゾルを使用することもできる。

【0022】任意成分：本発明の被覆組成物は、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体（A）と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート（B）、および有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物（C）を含むものであるが、分子内に1個または2個のアクリロイル基を有するアクリレート（D）を含有することによって妨げるものではない。例えば、アクリロイル基を2個有するウレタンアクリレートやエポキシアクリレートを、耐摩耗性の低下しない範囲で用いることができる。

【0023】又、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、光重合開始剤（E）を被覆組成物中に含有させてもよい。かかる光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-4-（メチルチオ）フェニル-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、ミヒラーズドット、N, N'-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロオキシセント、2, 4-ジエチルチオキシセント等が挙げられる。

【0024】これらの光重合開始剤は、単独で、または2種以上を適宜に併用する。光重合開始剤（E）は、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート（B）および1個または2個のアクリレート

（D）との和100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部の割合で使用される。又、被覆組成物の粘度調整や（A）成分の重合体の製造上の必要から有機溶剤を含有させることができる。有機溶剤

としては、例えば、(A)成分の重合体を合成する際に用いた溶剤と同一のものを使用することができる。

【0025】更に、本発明の活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物は、皮膚特性を改良する目的で紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、ブロッキング防止剤、スリッ

剤、レベリング剤等を被覆組成物中、各々、3重量%以下、好ましくは1重量%以下含有させることができる。

【0026】組成:被覆組成物の溶剤を除いた固形分100重量%中、(A)成分のオルガノポリシロキサン単位を有する重合体は、1~25重量%、好ましくは5~20重量%、(B)成分の3官能以上の多官能アクリレートは40~94重量%、好ましくは40~80重量%、(C)成分の有機溶剤を分散媒としたコロイド状金属酸化物は、溶剤を除いた金属酸化物として5~25重量%の割合で使用される。(A)の重合体が1重量%未満では十分な滑り性を有する皮膚が得られない。また、25重量%を超える重量%の耐摩耗性が低下する。

(B)成分が40重量%未満では耐摩耗性の良好な皮膚が得られない。(C)成分が5重量%未満では十分な巻き締め防止性が得られない。

【0027】皮膜形成:本発明の被覆組成物は、例えば、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂及びABS樹脂等のプラスチック基材に、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、及びグラビアコート、ロールコート、ブレードコート及びエアナイフコート等の塗工機械による塗工方法で、溶剤乾燥、活性エネルギー線照射後、プラスチック基材表面に1~50 μm 、好ましくは1~20 μm のハードコート層が得られる条件下で塗工することができる。例えば、塗布したハードコート層を架橋硬化せしめるために用いられる活性エネルギー線としては、キノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等の光源から発せられる紫外線あるいは、通常20~2000kVの電子線加速器から取り出される電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の活性エネルギー線を用いることができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

【0029】(オルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例):

(合成例1)片末端スチレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物(信越化学工業(株)製商品名:X-2

2-2440;平均数分子量11,300)30部、メチルメタクリレート70部、およびメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応させて、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体

[I](固形分40%)を得た。

【0030】(合成例2)両末端メルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(信越化学工業(株)製商品名:X-22-167B、数平均分子量3,340)10部、メチルメタクリレート90部、およびメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応させて、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体[II](固形分40%)を得た。

【0031】(合成例3)片末端メタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン化合物(チソ(株)製商品名:FMO725、数平均分子量10,000)15部、メチルメタクリレート75部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及びメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の重合体を得た。このものに、メタクリロイルイソシアネート8部を添加し80℃で6時間反応(赤外吸収スペクトルで2250 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収の消滅を確認)し、側鎖にメタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体

[III](固形分42%)を得た。

【0032】(合成例4)片末端スチレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物(信越化学工業(株)製:X-22-2440)30部、メチルメタクリレート60部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及びメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の重合体を得た。このものに、イソホロンジイソシアネート28部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート22部を反応して得られる化合物50部を添加し80℃で6時間反応(赤外吸収スペクトルで2250 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収の消滅を確認)し、側鎖にアクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体[IV](固形分50%)を得た。

【0033】(ポリメチルメタクリレート(オルガノポリシロキサン単位を持たない重合体)の合成例): (比較例)

(合成例5)メチルメタクリレート100部、およびメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に

昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソプロピロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、ポリメチルメタクリレート[V] (固形分40%)を得た。

【0034】(カルボキシル基含有多官能アクリレートの合成例)

(実施例6) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(67モル%含有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物(日本化薬社製:カヤラッドDPH A、水酸基価69mg KOH/g)163部とピロメリト酸二無水物21.8部、メチルエチルケトン100部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部およびN,N-ジメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反応しカルボキシル基含有多官能アクリレート[VI] (固形分65%)を得た。

【0035】実施例1~11

各成分を表1に示した割合で配合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を得た。各活性エネルギー線硬化性被覆組成物を、透明な100μm厚の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(ダイアホイルヘキスト(株)製:T100E)に、バーコーターを用いて乾燥後の皮膜厚が6μmとなるように塗布し、80℃で2分間加熱乾燥した。このものを、出力密度120w/cm²の高圧水銀灯を用い、光源下10cmの位置で1000mJ/cm²の紫外線照射を行い皮膜を形成し、その皮膜について透明性、耐摩耗性、滑り性、および巻き縮まり性を試験した。

【0036】得た皮膜の評価結果を表2に示した。な

お、各評価は下記によった。

透明性:ヘイズ値(H%)で評価(ヘイズ値=Td/Tt×100、Td:散乱光線透過率、Tt:全光線透過率 JIS K7105)。

耐摩耗性:Calibrasc社製CS-10Fの摩耗輪を用い、荷重500gで100回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘイズ値とテーパー摩耗試験前のヘイズ値との差ΔH%で評価(テーパー摩耗試験法 ASTM D1044)。

【0037】滑り性:評価サンプルを相対湿度60%の恒温室に24時間放置した後、スリップテスターを用い、静摩擦係数および動摩擦係数を測定(摩擦係数試験法 JISK7125)。

巻き縮まり性:被覆組成物塗布面と二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面(未処理面)を重ね、強く圧着し、こすり合わせたときフィルムが動くか否かにより巻き縮まり性を評価した。

動く(巻き縮まり性なし) :○

動かない(巻き縮まり性あり) :×

なお、基材の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの透明性は3%、耐摩耗性は28.5%、静摩擦係数0.50、動摩擦係数は0.48であった。

【0038】比較例1~4

各成分を表1に示した割合で配合して得た活性エネルギー線硬化性被覆組成物を、実施例1と同様に試験し、その評価結果を表3に示した。

【0039】

【表1】

表 1

	重 合 体	配 合 成 分 と 配 合 量 (部)			溶 剤
		多 官 能 ア ク リ レ ー ト	30ff 状 金 属 化合物	光 重 合 剤 始 剤	
実施例 1	I 5.0(2.0)	DPHA 30.0	IPA-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 37.5
実施例 2	I 10.0(4.0)	DPHA 28.0	IPA-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 34.5
実施例 3	I 20.0(8.0)	DPHA 28.0	IPA-ST 13.3(4.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 37.9
実施例 4	I 10.0(4.0)	DPHA 14.0	VI 21.5(14.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 27.0
実施例 5	I 10.0(4.0)	VI 43.1(28.0)	IPA-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 19.4
実施例 6	II 10.0(4.0)	DPHA 10.0	MEK-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	MEK 24.8
実施例 7	III 10.0(4.2)	DPHA 27.8	MEK-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	MEK 34.7
実施例 8	IV 5.0(2.5)	PETA 23.5	IPA-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7184 0.8	IPA 38.0
実施例 9	IV 10.0(5.0)	DPHA 10.0	MEK-ST 13.3(4.0)	445 \pm 7184 0.8	MEK 33.6
実施例 10	IV 5.0(2.5)	VI 45.4(28.5)	AME-130 26.7(8.0)	445 \pm 7184 0.8	MEK 22.1
実施例 11	IV 5.0(2.5)	VI 45.4(28.5)	ZS-300 26.7(8.0)	445 \pm 7184 0.8	MEK 22.1
比較例 1	I 10.0(4.0)	DPHA 38.0	—	445 \pm 7651 0.8	IPA 53.2
比較例 2	V 10.0(4.0)	DPHA 14.0	VI 21.5(14.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 27.0
比較例 3	—	DPHA 32.0	IPA-ST 26.7(8.0)	445 \pm 7651 0.8	IPA 41.3
比較例 4	IV 5.0(2.5)	VI 57.7(37.5)	—	445 \pm 7184 0.8	MEK 36.5

() 内は固形分を示す。

DPHA: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

IPA-ST: コロイダルシリカ (白炭化学工業社製: 固形分30%、IPA 溶剤)

MEK-ST: コロイダルシリカ (白炭化学工業社製: 固形分30%、MEK 溶剤)

AME-130: コロイダル酸化アンチモン (日産化学工業社製: 固形分30%、MEK 溶剤)

ZS-300: コロイダル酸化亜鉛 (住友大阪セメント社製: 固形分30%、トルエン溶剤)

イルガキュア 651: ペンタジメチルゲタール

イルガキュア 184: 1-ヒドロキシジクロヘキシルフェニルエーテル

IPA: イソプロピルアルコール

MEK: メチルエチルケトン

PETA: ペンタエリスリトールトリアクリレート

表 2

	透明性 (H%)	耐摩耗性 (ΔH%)	滑 り 性		巻き絡まり性
			動摩擦係数	静摩擦係数	
実施例 1	3.2	4.0	0.16	0.15	○
	3.3	4.3	0.21	0.19	○
実施例 2	3.3	4.3	0.14	0.14	○
	3.2	4.4	0.20	0.18	○
実施例 3	3.5	5.2	0.12	0.11	○
	3.5	5.3	0.17	0.17	○
実施例 4	3.0	3.9	0.14	0.13	○
	3.2	4.0	0.18	0.17	○
実施例 5	2.8	3.6	0.15	0.13	○
	2.8	3.7	0.20	0.18	○
実施例 6	3.2	3.8	0.15	0.14	○
	3.4	3.8	0.21	0.18	○
実施例 7	3.4	4.4	0.14	0.13	○
	3.4	4.3	0.14	0.14	○
実施例 8	3.3	5.5	0.15	0.13	○
	3.3	5.6	0.15	0.14	○
実施例 9	3.0	3.6	0.14	0.14	○
	2.9	3.6	0.15	0.14	○
実施例 10	3.5	4.2	0.15	0.14	○
	3.5	4.1	0.15	0.15	○
実施例 11	3.3	3.9	0.15	0.13	○
	3.4	3.8	0.16	0.14	○

表中の数値

上段：硬化後初期

下段：耐湿熱性試験後（80℃、相対湿度90%、120時間）

【0041】

* * 【表3】

表 3

	透明性 (H%)	耐摩耗性 (ΔH%)	滑 り 性		巻き絡まり性
			動摩擦係数	静摩擦係数	
比較例 1	3.2	4.5	0.15	0.14	×
	3.3	4.4	0.22	0.20	×
比較例 2	3.1	4.2	0.52	0.49	×
	3.3	4.2	0.51	0.49	×
比較例 3	3.3	3.8	0.54	0.52	×
	3.4	3.9	0.53	0.52	×
比較例 4	3.1	3.6	0.14	0.13	×
	3.1	3.7	0.15	0.13	×

【0042】

【表4】

表 4

グレード名	オルガノポリシロキサン化合物の構造
FM0725	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{OSi} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
X-22-2440	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{OSi} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{C}_4\text{H}_9$
X-22-167B	$\text{HS-C}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{OSi} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{C}_3\text{H}_6\text{-SH}$

【0043】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、透明性、耐摩耗性、滑り性および巻き締まり性に優れる皮膜を与える。特に、(A)成分のオルガノポ

リシロキサン単位を有する重合体として側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体を用いた場合、耐湿熱性試験後も滑り性(静摩擦係数、動摩擦係数)の変化の少ない耐久性に優れた皮膜が得られる。